






Bisacylphosphinoxides, their preparation and use




Patent number: EP0184095
Publication date: 1986-06-11
Inventor: ELLRICH KLAUS DR; HERZIG CHRISTIAN DR
Applicant: ESPE PHARM PRAEP (DE)
Classification:
- **international:** C07F9/53; C07F9/65; C08K5/53
- **europaean:** A61K6/00E; A61K6/083B; C07F9/53A9; C08K5/5397
Application number: EP19850114908 19851125
Priority number(s): DE19843443221 19841127

Also published as:

 US4792632 (A1)
 US4737593 (A1)
 JP61130296 (A)
 EP0184095 (A3)
 DE3443221 (A1)

more >>

Cited documents:

 EP0073413
 EP0057474
 US3668093

[Report a data error here](#)

Abstract not available for EP0184095

Abstract of corresponding document: **US4737593**

Bisacylphosphine oxides of the general formula wherein R1 stands, for example, for a straight-chain or branched C1-18 alkyl radical, a cyclohexyl, cyclopentyl, phenyl, naphthyl, or biphenyl radical, a cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, naphthyl, or biphenyl radical substituted by F, Cl, Br, I, C1-C12 alkyl and/or C1-C12 alkoxyl, or an S or N-containing 5-membered or 6-membered heterocyclic ring, and R2 and R3, which are the same or different, stand for a cyclohexyl, cyclopentyl, phenyl, naphthyl, or biphenyl radical, a cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, naphthyl, or biphenyl radical substituted by F, Cl, Br, I, C1-4 alkyl and/or C1-4 alkoxyl, or an S or N-containing 5-membered or 6-membered heterocyclic ring; or R2 and R3 are joined to form a ring which contains from 4 to 10 carbon atoms and which may be substituted by 1 to 6 C1-4 alkyl radicals. The compounds are prepared by oxidation of the corresponding bisacylphosphines. The compounds are suitable for use as initiators for the photopolymerization of compounds containing ethylenically unsaturated bonds.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (USP16)

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 85114908.8

⑤① Int. Cl.⁴: **C 07 F 9/53**

C 07 F 9/65, C 08 K 5/53

⑳ Anmeldetag: 25.11.85

③① Priorität: 27.11.84 DE 3443221

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.86 Patentblatt 86/24

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: Espe Fabrik Pharmazeutischer Präparate GmbH

D-8031 Seefeld / Obb(DE)

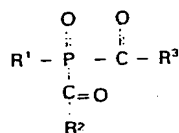
⑦② Erfinder: Ellrich, Klaus, Dr.
Bruno-Walter-Ring 34
D-8000 München 81(DE)

⑦③ Erfinder: Herzig, Christian, Dr.
Mehringersstrasse 80
D-8263 Burghausen(DE)

⑦④ Vertreter: Abitz, Walter, Dr.-Ing. et al,
Abitz, Morf, Gritschneder, Freiherr von Wittgenstein
Postfach 86 01 09
D-8000 München 86(DE)

⑤④ Bisacylphosphinoxide, ihre Herstellung und Verwendung.

⑤⑦ Bisacylphosphinoxide der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

R¹ z.B. einen gradkettigen oder verzweigten C₁₋₁₈Alkyl-rest,
einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl
oder Biphenylylrest,

einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl
oder Biphenylylrest, der substituiert ist durch F,
Cl, Br, J, C₁-C₁₇-Alkyl und/oder C₁-C₁₁-Alkoxy,

oder
einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen hetero-
cyclischen Ring, und

R² und R³, die gleich oder verschieden sind,

einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl
oder Biphenylylrest

einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl
oder Biphenylylrest, der substituiert ist durch F,
Cl, Br, J, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy,

oder
einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen hetero-
cyclischen Ring, oder

R² und R³ miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der 4 -
10 Kohlenstoffatome enthält und durch 1 - 6
C₁₋₄-Alkylreste substituiert sein kann.

Die Verbindungen werden hergestellt durch Oxidation der
entsprechenden Bisacylphosphine. Die Verbindungen eignen
sich als Initiatoren für die Photopolymerisation von Verbindungen mit CC-Doppelbindungen.

1

Bisacylphosphinoxide, ihre Herstellung und Verwendung

5

B e s c h r e i b u n g

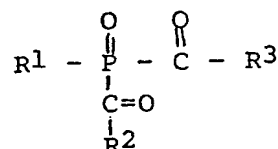
10 Die Erfindung betrifft neue Bisacylphosphinoxide, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.

15 Es sind bereits eine Reihe von Photoinitiatoren auf der Basis der Acylphosphine bekannt, z. B. werden in der US-PS 3 668 093 und der DE-OS 3 020 092 Acylphosphine als Photoinitiatoren beschrieben. In den europäischen Veröffentlichungsschriften 0 073 413, 0 007 508, 0 057 474 werden Monoacylphosphinoxide als Photoinitiatoren beschrieben.

20 Photopolymerisierbare Massen, die mit Initiatorsystemen aus der US-PS 3 668 093 gehärtet werden, zeigen eine ungenügende Farbstabilität. Photopolymerisierbare Massen, die mit Initiatorsystemen aus der US-PS 3 668 093, der
25 DE-OS 3 020 092 und den europäischen Veröffentlichungsschriften 0 073 423, 0 007 508 und 0 057 474 gehärtet werden, ergeben nur geringe Aushärtungstiefen und Aushärtungsgeschwindigkeiten und zeigen noch nicht befriedigende Lagerstabilitäten. Nachteilig ist ferner, dass diese Verbindungen im Bereich des sichtbaren Lichtes, d.h. Wellenlänge > 400 nm, nur eine geringe Absorption haben, so dass
30 in diesem Bereich nur geringe Lichtausbeuten erzielt werden können. Gerade die Verwendung dieses "ungefährlichen" Lichts ist aber für viele Anwendungszwecke, z.B. im dentalen Bereich, unumgänglich.
35

1 Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung von neuen
Acylphosphinoxiden.

5 Gegenstand der Erfindung sind Bisacylphosphinoxide der all-
gemeinen Formel

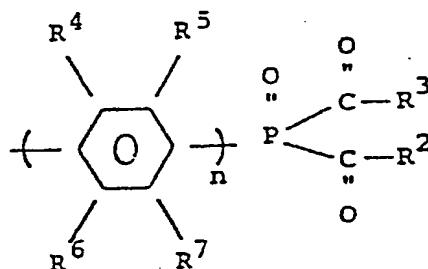


10

worin bedeuten:

R^1 einen gradkettigen oder verzweigten C_1 - 18 Alkylrest,
einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl-
oder Biphenylylrest,
15 einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl-
oder Biphenylylrest, der substituiert ist
durch F, Cl, Br, J, C_1 - C_{12} -Alkyl und/oder
 C_1 - C_{12} -Alkoxy,
20 einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen
heterocyclischen Ring oder
einen Rest der allgemeinen Formel:

25



30

II

35

1 worin bedeuten:

 n 1 oder 2 und
 R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ H, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxyl,
 F, Cl oder Br;

5

R² und R³, die gleich oder verschieden sind,
 einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-,
 Naphthyl-, oder Biphenylylrest,
 einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-,
10 Naphthyl-, oder Biphenylylrest, der
 substituiert ist durch F, Cl, Br, J,
 C₁₋₄-Alkyl und/oder C₁₋₄-Alkoxyl,
 oder
 einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen
15 heterocyclischen Ring; oder

R² und R³ miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der
 4 - 10 Kohlenstoffatome enthält und durch 1-6
 C₁₋₄-Alkylreste substituiert sein kann.

20

Die erfindungsgemässen Bisacylphosphinoxide zeigen eine
sehr gute Reaktivität als Photoinitiatoren für photopoly-
merisierbare Monomere mit mindestens einer CC-Mehrfach-
bindung und Mischungen derselben miteinander und mit be-
25 kannten Zusatzstoffen. Die erfindungsgemässen Bisacyl-
phosphinoxide eignen sich besonders gut als Photoinitia-
toren für photopolymerisierbare Dentalmassen, wie Zahn-
füllmassen, K + B-Materialien, Seal- und Bond-Lösungen.
Ausserdem eignen sich die erfindungsgemässen Photoin-
30 itiatoren zur Herstellung von photopolymerisierbaren
Massen, die als Formteile Verwendung finden können. Er-
wähnt seien weiterhin z. B. Folien, Filme oder Über-
züge. Die mit den erfindungsgemässen Bisacylphosphinoxi-
den hergestellten photopolymerisierbaren Massen sind hin-
35 sichtlich der Farb- und Lagerstabilität und der erziel-
baren Aushärtungstiefen und Aushärtungsgeschwindigkeiten

1 den mit bisher bekannten Photoinitiatoren hergestellten
photopolymerisierbaren Massen weit überlegen.

Ein weiterer Vorteil ist die geringe Sauerstoffinhibierung ,
5 bei der Photopolymerisation mit den erfindungsgemässen Bis-
acylphosphinoxiden.

Vorzugsweise bedeutet R¹ Decyl, Phenyl, Naphthyl, 4-Bi-
phenyl, 2-Methylphenyl, 1-Methylnaphthyl, 2,5-Dimethyl-
10 phenyl, 4-Propylphenyl, 4-Octylphenyl, 4-Chlorphenyl oder
4-Ethoxyphenyl.

Vorzugsweise bedeuten R² und R³ Phenylreste, deren Substi-
tuenten in 2- und 6-Stellung, oder Naphthylreste, deren
15 Substituent in 2-Stellung stehen, insbesondere bedeuten
R² und R³ Phenyl, Naphthyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Di-
methoxyphenyl, 2-Methylnaphthyl, 2-Methoxynaphthyl, 2,6-
Dimethylphenyl oder 2,4,6-Trimethylphenyl.

20 Beispiele für R¹ = C₁₋₁₈-Alkyl sind Methyl, Propyl, i-Butyl,
t-Butyl, i-Pentyl, Octyl und Decyl.

Beispiele für C₁₋₁₂-Alkylreste in R¹ = alkyl- oder
alkoxy-substituierter Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-,
25 Naphthyl- oder Biphenylrest sind Methyl, Ethyl, n-
Propyl, i-, t- oder n-Butyl, Pentyl, Octyl und Decyl.

Beispiele für C₁₋₄-Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl,
i-Propyl, i-Butyl, t-Butyl und n-Butyl.

30 Als Beispiele für erfindungsgemässe Bisacylphosphinoxide
seien genannt:

Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenylphosphinoxid
35 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid

- 1 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-biphenylylphosphinoxid
 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-propylphenylphosphinoxid
 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2-naphthylphosphinoxid
 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-1-naphthylphosphinoxid
- 5 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-chlorphenylphosphinoxid
 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,4-dimethoxyphenylphosphinoxid
 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-decylphosphinoxid
 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-octylphenylphosphinoxid
 Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid
- 10 Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-phenylphosphinoxid
 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid
 Bis(2,6-dichlor-3,4,5-trimethoxybenzoyl)-2,5-dimethyl-
 phenylphosphinoxid
 Bis(2,6-dichlor-3,4,5-trimethoxybenzoyl)-4-ethoxyphenyl-
 phosphinoxid
- 15 Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid
 Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-phenylphosphinoxid
 Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-4-biphenylylphosphinoxid
 Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid
- 20 Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-2-naphthylphosphinoxid
 Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-4-propylphenylphosphinoxid
 Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-2,5-dimethylphosphinoxid
 Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid
 Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-4-biphenylylphosphinoxid
- 25 Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-2-naphthylphosphinoxid
 Bis(2-chlor-1-naphthoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid

Die Herstellung der Bisacylphosphinoxide erfolgt erfindungsgemäss durch Oxidation der zum Teil bereits bekannten Bisacylphosphine. Als Oxidationsmittel dienen z.B. O₂, NO₂, H₂O₂ und andere dem Fachmann geläufige Oxidationsmittel.

Die gewünschten Bisacylphosphine erhält man beispielsweise durch Reaktion der monosubstituierten Phosphine der Formel

- 1 R¹PH₂ mit stöchiometrischen Mengen Acylchlorid R²COCl,
R³COCl. (R¹, R² und R³ haben die im Patentanspruch 1 be-
schriebenen Bedeutungen). Hierbei erfolgt die HCl-Elimi-
nierung in an sich bekannter Weise, vorteilhaft unter Ver-
5 wendung einer Hilfsbase, z.B. eines tertiären Amins.

Als photopolymerisierbare Monomere eignen sich die dem
Fachmann bekannten Verbindungen und Stoffe mit poly-
merisierbaren CC-Doppelbindungen, die vorteilhafter-
10 weise durch z.B. Aryl-, Carbonyl-, Ester-, Carboxy-
oder Cyanidgruppen aktiviert sind. Genannt seien bei-
spielsweise Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren
Ester mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit bis zu
20 Kohlenstoffatomen, wie Methylmethacrylat, Ethyl-
15 methacrylat, Triethylenglykol-dimethacrylat. Weiterhin
verwendet werden können Acryl- und Methacrylderivate
des Bisphenol A, z.B. die in der DE-PS 1 921 869 und der
US-PS 3 066 112 genannten Monomere.

- 20 Verwendet werden können ausserdem Alkandioldiacrylate
und Alkandioldimethacrylate, wie 1,6-Hexandioldi(meth)-
acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, Tri- oder
Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat und die in der
DE-PS 2 816 823 genannten Diacrylsäure- und Dimeth-
25 acrylsäureester des Bis-hydroxymethyltricyclo[5.2.1.0.2,6]-
decans. Weiterhin verwendet werden können die Reaktions-
produkte aus Diisocyanaten und Hydroxyalkyl(meth)acrylaten,
wie sie beispielsweise in der DE-OS 2 312 559 beschrieben
sind, Addukte aus Diisocyanaten und 2,2-Propan-bis-3-
30 (4-phenoxy)-1,2-hydroxypropan-1-methacrylat nach der
US-PS 3 629 187 sowie die Addukte aus Isocyanaten

1 und Methacroylalkylethern, -alkoxybenzolen bzw. -alkoxy-
cycloalkanen, wie sie in der europäischen Veröffent-
lichungsschrift 44 352 beschrieben sind, verwendet werden.

5 Selbstverständlich können auch Gemische aus geeigneten
Monomeren verwendet werden.

Weiterhin können aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol
und dessen Derivate, z.B. α -Alkylderivate des Styrols, wie
10 α -Methylstyrol und Vinyltoluol, verwendet werden.

Als polymerisierbare höhermolekulare Verbindungen sind bei-
spielsweise geeignet: Ungesättigte Polyester, hergestellt
durch Umsetzung von α, β ungesättigten Dicarbonsäuren - ge-
15 gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten Dicarbonsäuren -
mit Alkandiolen.

Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Zusammen-
setzung für den jeweiligen Verwendungszweck dem Fachmann
20 geläufig ist, können in bekannter Weise gesättigte und/oder
ungesättigte Polymere sowie weitere Zusatzstoffe, wie In-
hibitoren gegen die thermische Polymerisation, Pigmente,
Farbstoffe, Peroxide und Füllstoffe, zugesetzt sein. Solche
Gemische sind dem Fachmann bekannt. Art und Menge der Zu-
25 sätze hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab. Die er-
findungsgemässen Bisacylphosphinoxide werden dabei im all-
gemeinen in einer Konzentration von 0,01 - 15 Gew.-%, vor-
zugsweise 0,05 - 5 Gew.-%, bezogen auf die photopolymeri-
sierbare Masse, eingesetzt. Sie können gegebenenfalls mit
30 Beschleunigern und/oder anderen Photoinitiatoren kombiniert
werden. Dem Fachmann bekannte Beschleuniger sind z. B. se-
kundäre und/oder tertiäre Amine, Phosphite, Sulfin- und
Barbitursäurederivate. Ferner können die Bisacylphosphin-

- 1 oxide, gegebenenfalls in Anwesenheit der oben bezeichneten Beschleuniger, in Kombination mit anderen Photoinitiatoren zur Lichthärtung photopolymerisierbarer Massen eingesetzt werden. Solche anderen Photoinitiatoren sind z.B. aroma-
- 5 tische Ketone, wie Benzilketale, Benzoinether, Benzoin-ester, Thioxanthone und 1,2-Diketone, z.B. Campherchinon.

Als Strahlungsquellen für die Polymerisation solcher Mischungen auslösende Licht verwendet man im allgemeinen

10 solche, die Licht vorzugsweise im Absorptionsbereich der erfindungsgemässen Verbindungen aussenden, d.h. zwischen 200 und 500 nm. Besonders geeignet für die Aushärtung von Dentalmassen ist Licht einer Wellenlänge zwischen 400 und 500 nm. Besonders geeignet sind hierfür gegebenenfalls

15 dotierte Quecksilber-Niederdruck-, Mitteldruck- und Hochdruckstrahler, superaktinische Leuchtstoffröhren, Impulsstrahler sowie Glühlampen, beispielsweise Halogenlampen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemässen Bisacylphosphinoxide ist, dass sie sich als Photoinitiatoren

20 eignen, mit denen die Photopolymerisation mit längerwelligeren und damit ungefährlicheren Lichtquellen, wie Leuchtstoffröhren, oder die Härtung mit Sonnenlicht möglich ist.

25 Beispiel 1 (Herstellung)

a) Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphin

Zu 46,6 g 2,6-Dichlorbenzoylchlorid in 60 ml Toluol

30 gibt man bei 20°C 13,8 g 2,5-Dimethylphenylphosphin. Das Gemisch wird auf 90°C erhitzt, worauf man innerhalb von 5 Minuten 22,2 g trockenes Triethylamin zu-

1 gibt. Zur Vervollständigung der Umsetzung rührt man bei
gleicher Temperatur noch 5 Stunden. Nach Verdünnung des
Reaktionsgemisches wäscht man 2 x mit Wasser und ver-
dünnter Bicarbonatlösung, trocknet die organische Phase
5 und engt sie im Vakuum ein. Man erhält die Titelverbin-
dung als gelbe kristalline Masse mit einer Reinheit von
> 95 % (HPLC).

Ausbeute: 50 g

10 b) Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid
Das rohe Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-
phosphin (50 g) wird in 1 l Acetonitril gelöst, mit
150 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt und 1 Stunde
auf 60°C erwärmt. Unter Farbvertiefung bildet sich das
15 Phosphinoxid, welches nach Wasserzugabe und Abkühlen
kristallin ausfällt. Umkristallisation aus Aceto-
nitril/Wasser liefert 37 g der Titelverbindung (74 % d.
Th. über 2 Stufen)

Fp: 172°C

20 UV: $\lambda_{\text{max.}} = 366 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{mol}} = 1065$)

$^3\text{lp-NMR}$: $\delta = + 9,1 \text{ ppm}$ (gegen $\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ext.}$)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2,30 \text{ ppm}$ (s; 3 H)

2,65 ppm (d, $J(\text{PCCCH}) = 1 \text{ Hz}$; 3 H)

7,05 - 7,35 ppm (m; 8 H)

25 7,26 ppm (d, $J(\text{PCCH}) = 13 \text{ Hz}$; 1 H)

IR: $\gamma(\text{C=O}) = 1703 \text{ cm}^{-1}$

$\gamma(\text{P=O}) = 1200 \text{ cm}^{-1}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{22} \text{H}_{15} \text{Cl}_4 \text{O}_3 \text{ P}$ (500,14)

berechnet: C 52,83 % H 3,02 % Cl 28,36 %

30 gefunden: C 52,72 % H 3,07 % Cl 28,04 %

Analog werden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindun-
gen erhalten.

Tabelle 1

	Schmelzpunkt	31P-NMR	UV		ϵ mol bei
			λ max. (ϵ mol)		400 nm
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenylphosphinoxid	193 - 194°C	2,9 ppm	363 nm (1130)		607
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid	161 - 164°C	9,1 ppm	360 nm (1065)		580
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid	173 - 174°C	4,2 ppm	364 nm (1640)		690
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-octylphenylphosphinoxid	141 - 142°C	4,1 ppm	390 nm (670)		620
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-decylphosphinoxid	95 - 96°C	25,9 ppm	407 nm (480)		470
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-biphenylphosphinoxid	209 - 210°C	3,2 ppm	364 nm (2060)		800
Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid	50°C*	17,6 ppm	---		505
Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-phenylphosphinoxid	174 - 176°C	8,6 ppm	---		550
Bis(2,6-dichlor-3,4,5-trimethoxybenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid	123 - 124°C	8,7 ppm	---		640
Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-phenylphosphinoxid	189 - 193°C	8,8 ppm	323 nm (4900)		1040
Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-4-biphenylphosphinoxid	197 - 199°C	9,1 ppm	350 nm (5600)		1680
Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid	197 - 199°C	21,0 ppm	---		2550
Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid	191 - 192°C	12,2 ppm	---		2700

*Erweichungspunkt

1 Beispiel 2 (Verwendung)

70 Gewichtsteile Bis-acryloxymethyl-tricyclo- [5.2.1.0.2,6]-
decan und

30 Gewichtsteile 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxy-
5 propoxy)phenylpropan (Bis-GMA)

werden unter vorsichtigem Erwärmen so lange gerührt, bis
eine klare Lösung I entsteht.

10 Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung I werden 0,5
Gewichtsprozent Photoinitiator gegeben und so lange ge-
rührt, bis eine klare Lösung vorliegt.

Die erhaltenen Lösungen werden in einen zylindrischen Kör-
per (Ø 5 mm, Länge 8 mm und bei grösseren Schichtdicken
15 20 mm) eingefüllt. Anschliessend belichtet man mit einem
handelsüblichen dentalen Bestrahlungsgerät (Elipar-Visio/
Espe) 20 Sekunden lang, nimmt das Polymerisat aus dem
Zylinder, entfernt die weichen oder gelartigen, nicht
durchpolymerisierten Bestandteile mit einem Kunststoff-
20 spatel und misst die erzielte Schichtdicke. Hierzu werden
die Lösungen vor der Polymerisation 1 Tag bzw. 1 Monat un-
ter Lichtausschluss gelagert. Die Ergebnisse sind in
Tabelle 2 aufgelistet.

25

30

35

Tabelle 2

Photoinitiator	Schichtdicke (mm) nach 24 h 1 Monat	Prozentualer Schichtdicken- abfall	Extinktion bei 400 nm
2,6-Dichlorbenzoyl-diphenyl- phosphinoxid (eur. Veröffentlichungs- schrift 7 508)	7	6,5	7 8
2,6-Dichlorbenzoyl-bis(2,5-di- methylphenyl)-phosphinoxid	5,1	4,1	20 8
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenyl- phosphinoxid (erfindungsgemäss)	15	14,5	3 8
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-di- methylphenylphosphinoxid (erfindungsgemäss)	15	14,5	3 8
			580

- 1 Die erfindungsgemässen Bisacylphosphinoxide weisen gegen-
über den im Stand der Technik bekannten Monoacylphosphin-
oxiden überraschend erhöhte Extinktion im Wellenbereich
>400nm auf, erzielen mehr als die doppelte Schichtdicke
5 und sind auch nach einem Monat in ihrer Leistung lediglich
um 3 % (gegenüber 7 - 20 % bei den Monoacylphosphinoxiden)
abgefallen.

Beispiel 3 (Verwendung)

- 10 Herstellung einer photopolymerisierbaren Zahnfüllmasse
(Composite).

Aus 35 Gewichtsteilen Bis-acryloxymethyl-tricyclo-
[5.2.1.0.2,6]-decan

- 15 15 Gewichtsteilen Bis-GMA und
7 Gewichtsteilen silanisierter pyrogener Kieselsäure
wird eine Vormischung geknetet.

- 20 1,84 g dieser Vormischung und 1,66 g Lösung I aus Beispiel
2 werden 5 Minuten vorgeknetet. Anschliessend werden in
kleinen Portionen insgesamt 15 g silanisierter und zahn-
ähnlich pigmentierter Quarz (mittlere Korngrösse ca. 6 µm)
zugegeben und zu einer Zahnfüllmasse mit einheitlicher
pastöser Konsistenz verknetet. Füllt man die Paste in die
25 im Beispiel 2 beschriebene Form, so erhält man nach 20 sec.
Belichtung eine durchpolymerisierte Schichtdicke von 5 mm.
Die Druckfestigkeit des Polymerisats beträgt 300 MPa.

Beispiel 4 (Verwendung)

- 30 Zahnfüllmassen, die nach Beispiel 3 unter Verwendung der in
Tabelle 3 angegebenen Photoinitiatoren hergestellt wurden,
werden in zylindrische Körper (Ø 3 mm, Höhe 3 mm) gefüllt,

- 1 in deren Mitte mit einem Temperaturfühler die Temperatur während der Polymerisation gemessen werden kann. Nach 20 Sekunden Belichtungszeit mit einem handelsüblichen dentalen Bestrahlungsgerät (Elipar-Visio-Lampe/Espe) werden die
- 5 Körper entnommen und mit Toluol die Schmierschicht entfernt. Aus der Gewichts Differenz wird die Schmierschichtmenge in mg/cm² jeweils an der oberen und unteren Zylinderfläche errechnet. Ausserdem wird der zeitliche Temperaturverlauf mit dem Thermofühler und einem angeschlossenen Messinstrument verfolgt. Ergebnisse sind nachfolgend
- 10 angegeben.

Tabelle 3

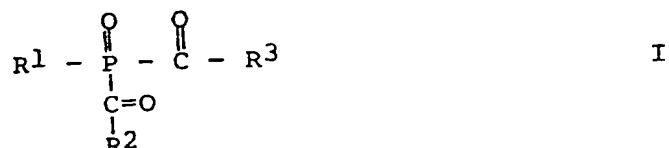
15	Photoinitiator	T _{max} . (°C)	Zeit zur Erreichung der T _{max} . (sec.)	Schmier-schicht (mg/cm ²)
20	2,4,6-Trimethylbenzoyl-di-phenylphosphinoxid (eur. Veröffentlichungsschrift 7 508)	39,8	18	1,8/2,0
25	Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid (erfindungsgemäss)	43,7	16	1,0/1,1

- Es zeigt sich, dass das erfindungsgemässe Bisacylphosphinoxid gegenüber dem Initiator des Stands der Technik eine
- 30 höhere Polymerisationsgeschwindigkeit und geringe Sauerstoffinhibierung aufweist.

1 P a t e n t a n s p r ü c h e
 für alle Staaten ausser Österreich

1. Bisacylphosphinoxide der allgemeinen Formel

5



10

worin bedeuten:

R^1 einen gradkettigen oder verzweigten C_{1-18} Alkylrest,
 einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl-
 oder Biphenylylrest,

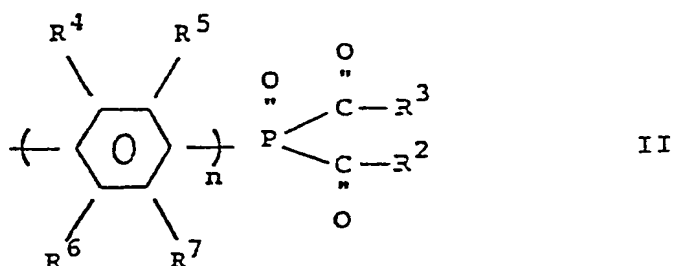
15

einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl-
 oder Biphenylylrest, der substituiert ist
 durch F, Cl, Br, J, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl und/oder
 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy,

20

einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen
 heterocyclischen Ring oder
 einen Rest der allgemeinen Formel:

25



30

worin bedeuten:

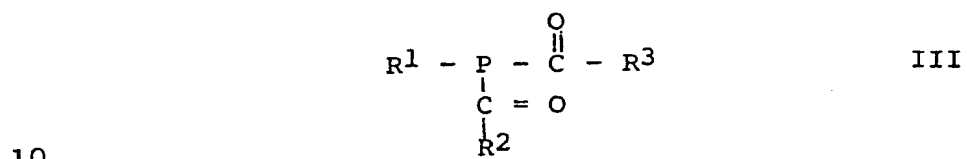
35

n 1 oder 2 und
 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ und R^7 H, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy,
 F, Cl oder Br;

- 1 R² und R³, die gleich oder verschieden sind,
einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-,
Naphthyl oder Biphenylylrest,
einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-,
5 Naphthyl oder Biphenylylrest, der
substituiert ist durch F, Cl, Br, J,
C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy, oder
einen S- oder N-haltigen 5- oder
6-gliedrigen
10 heterocyclischen Ring; oder
R² und R³ miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der
4 - 10 Kohlenstoffatome enthält und durch
1 - 6 C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann.
- 15 2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass R¹ Decyl, Phenyl, Naphthyl, 4-Biphenylyl, 2-Methyl-
phenyl, 1-Methylnaphthyl, 2,5-Dimethylphenyl, 4-Propyl-
phenyl, 4-Octylphenyl, 4-Chlorphenyl oder 4-Ethoxy-
phenyl bedeutet.
- 20 3. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass R² und R³ Phenylreste, deren Substituen-
ten in 2- und 6-Stellung, oder Naphthylreste, deren
Substituent in 2-Stellung stehen, bedeuten.
- 25 4. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass R² und R³ Phenyl, Naphthyl, 2,6-Dichlor-
phenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-Methylnaphthyl, 2-
Methoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl oder 2,4,6-Tri-
30 methylphenyl bedeuten.
5. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, da-
durch gekennzeichnet, dass R² und R³ die gleiche Be-
deutung aufweisen.
- 35 6. Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenylphosphinoxid.
7. Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid.

1 8. Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenylphosphinoxid.

9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen des Anspruchs
1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Bisacylphosphin
5 der allgemeinen Formel



oxidiert.

10. Verwendung der Verbindungen des Anspruchs 1 als Photo-
15 initiatoren in photopolymerisierbaren Massen.

20

25

30

35

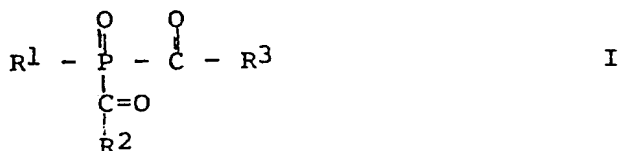
1

Patentansprüche für Österreich

5

1. Verfahren zur Herstellung von Bisacylphosphinoxiden
der allgemeinen Formel

10



worin bedeuten:

15

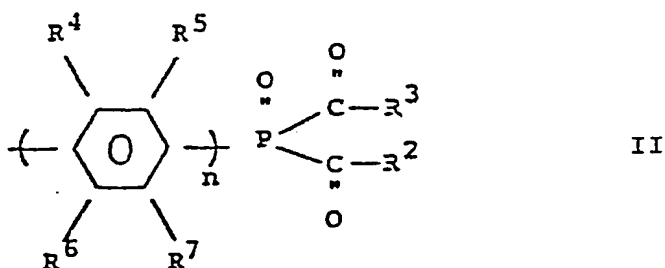
R^1 einen gradkettigen oder verzweigten C_{1-18} Alkylrest,
einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl-
oder Biphenylylrest,

einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl-
oder Biphenylylrest, der substituiert ist
durch F, Cl, Br, J, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl und/oder
 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxyl,

20

einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen
heterocyclischen Ring oder
einen Rest der allgemeinen Formel:

25



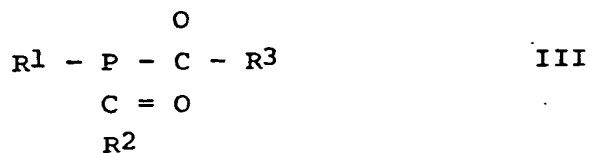
30

worin bedeuten:

35

n 1 oder 2 und
 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ und R^7 H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxyl,
F, Cl oder Br;

- 1 R² und R³, die gleich oder verschieden sind,
einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-,
Naphthyl oder Biphenylylrest,
einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-,
5 Naphthyl oder Biphenylylrest, der
substituiert ist durch F, Cl, Br, J,
C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy, oder
einen S- oder N-haltigen 5- oder
6-gliedrigen
10 heterocyclischen Ring; oder
R² und R³ miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der
4 - 10 Kohlenstoffatome enthält und durch
1 - 6 C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann,
dadurch gekennzeichnet, dass man ein Bisacylphosphin der
15 der allgemeinen Formel



20

worin R¹, R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen
haben, oxidiert.

- 25 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man Verbindungen III umsetzt, in denen R¹ Decyl,
Phenyl, Naphthyl, 4-Biphenylyl, 2-Methylphenyl,
1-Methylnaphthyl, 2,5-Dimethylphenyl, 4-Propyl-
phenyl, 4-Octylphenyl, 4-Chlorphenyl oder 4-Ethoxy-
30 phenyl bedeutet.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man Verbindungen III umsetzt, in denen
R² und R³ Phenylreste, deren Substituenten in
2- und 6-Stellung, oder Naphthylreste, deren
35 Substituent in 2-Stellung stehen, bedeuten.

- 1 4. Verfahren gemäss Anspruch 1. oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man Verbindungen III umsetzt, in denen
R² und R³ Phenyl, Naphthyl, 2,6-Dichlorphenyl,
2,6-Dimethoxyphenyl, 2-Methylnaphthyl, 2-
5 Methoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl oder 2,4,6-Tri-
methylphenyl bedeuten.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, da-
durch gekennzeichnet, dass man Verbindungen III um-
10 setzt, in denen R² und R³ die gleiche Be-
deutung aufweisen.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenylphosphinoxid
15 herstellt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-
phosphinoxid herstellt.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenyl-
phosphinoxid herstellt.
- 25 9. Verwendung der gemäss Anspruch 1 hergestellten Ver-
bindungen als Photoinitiatoren in photopolymerisier-
baren Massen.


30

35




EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 85114908.8

 Int. Cl.⁴: **C 07 F 9/53**
C 07 F 9/65, C 08 K 5/53

 Anmeldetag: 25.11.85

 Priorität: 27.11.84 DE 3443221


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 11.06.86 Patentblatt 86/24

 Veröffentlichungstag des später
 veröffentlichten Recherchenberichts: 22.04.87


 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

 Anmelder: ESPE Stiftung & Co Produktions- und
 Vertriebs KG

D-8031 Seefeld(DE)

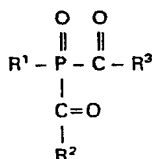
 Erfinder: Ellrich, Klaus, Dr.
 Bruno-Walter-Ring 34
 D-8000 München 81(DE)

 Erfinder: Herzig, Christian, Dr.
 Mehringerstrasse 80
 D-8263 Burghausen(DE)

 Vertreter: Abitz, Walter, Dr.-Ing. et al.
 Abitz, Morf, Gritschneder, Freiherr von Wittgenstein
 Postfach 86 01 09
 D-8000 München 86(DE)

 Bisacylphosphinoxide, ihre Herstellung und Verwendung.

 Bisacylphosphinoxide der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

R¹ z.B. einen gradkettigen oder verzweigten C₁₋₁₈
 Alkylrest,
 einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl oder
 Biphenylrest,
 einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl oder
 Biphenylrest, der substituiert ist durch F, Cl, Br, J, C₁-C₁₂-
 Alkyl und/oder C₁-C₁₂-Alkoxy, oder
 einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen hetero-
 cyclischen Ring, und
 R² und R³, die gleich oder verschieden sind,
 einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl oder
 Biphenylrest,
 einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl oder
 Biphenylrest, der substituiert ist durch F, Cl, Br, J, C₁-C₄-
 Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy, oder

einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen hetero-
 cyclischen Ring; oder

R² und R³ miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der 4
 - 10 Kohlenstoffatome enthält und durch 1 - 6 C₁₋₄-Alkylreste
 substituiert sein kann.

Die Verbindungen werden hergestellt durch Oxidation
 der entsprechenden Bisacylphosphine. Die Verbindungen
 eignen sich als Initiatoren für die Photopolymerisation von
 Verbindungen mit CC-Doppelbindungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0184095
Nummer der Anmeldung

EP 85 11 4908

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 78, Nr. 9, 5. März 1973, Seite 533, Spalte 2, Zusammenfassungsnr. 58539j, Columbus, Ohio, US; P. SARTORI et al.: "Reactions of perfluoromonocarboxylic acids. VII. Trifluoroacetoxy, trifluoroacetyl and trifluoromethyl compounds of phosphorus", & Z. ANORG. ALLG. CHEM. 1972, 394(1-2), 157-170	1	C 07 F 9/53 C 07 F 9/65 C 08 K 5/53		
D,A	--- EP-A-0 073 413 (BASF)	1			
D,A	--- EP-A-0 057 474 (BASF)	1			
D,A	--- US-A-3 668 093 (RETTIG) -----	1, 10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 F 9/53 C 07 F 9/65		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 16-01-1987			
		Prüfer KAPTEYN H G			
<table border="0"><tr><td style="vertical-align: top;">KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O mündliche Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td style="vertical-align: top;">E älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O mündliche Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O mündliche Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

THIS PAGE BLANK (USPTO)